

# Priprava filmova titanijeva oksida tehnikom nanošenja ablacije iskrom

---

**Mezdić, Ana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2025**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:077725>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-01**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Ana Mezdíć**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, veljače 2025.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Ana Mezdić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 18. veljače 2025.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Ivana Panžić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 21. veljače 2025.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Ana Mezdíć

**PRIPRAVA FILMOVA TITANIJEVA OKSIDA TEHNIKOM  
NANOŠENJA ABLACIJE ISKROM**

DIPLOMSKI RAD

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

**Članovi povjerenstva:**

1. izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
2. doc. dr. sc. Ivana Panžić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
3. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, veljača 2025.

## SAŽETAK

Ovaj rad bavi se istraživanjem pripreme tankih filmova titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) pomoću tehnike nanošenja ablacije iskrom. Titanijev dioksid odlikuju odlična fotokatalitička, kemijska i optička svojstva, zbog čega se široko koristi u područjima fotokatalize, zaštite okoliša i pretvorbe energije. Tehnika ablacije iskrom nudi prednosti u odnosu na druge metode zbog svoje brzine, efikasnosti i ekološke prihvatljivosti. U ovom radu analizirat će se utjecaj parametara ablacije na strukturu, morfologiju i optička svojstva  $\text{TiO}_2$  filmova. Za detaljnu analizu korištene su metode kao što su rendgenska difrakcija pri okružujućem upadnom kutu (engl. *grazing incidence X-ray diffraction*, GIXRD) za istraživanje kristalne strukture, mikroskopija atomskih sila (engl. *atomic force microscopy*, AFM) i pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) za ispitivanje površinske morfologije, te difuzna refleksijska spektroskopija (engl. *diffuse reflectance spectroscopy*, DRS) za analizu optičkih svojstava filmova. Rezultati istraživanja pružit će uvid u kvalitetu filmova dobivenih ovom tehnikom i njihovu primjenjivost u različitim područjima.

**Ključne riječi:** nanotehnologija, ablacija iskrom, titanijev dioksid

## SUMMARY

This thesis focuses on the investigation of the preparation of thin titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) films using the spark ablation technique. Titanium dioxide is characterized by excellent photocatalytic, chemical, and optical properties, which is why it is widely used in the fields of photocatalysis, environmental protection, and energy conversion. The spark ablation technique offers advantages over other methods due to its speed, efficiency, and environmental friendliness. In this work, the effect of ablation parameters on the structure, morphology, and optical properties of TiO<sub>2</sub> films will be analysed. Methods such as grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) for studying the crystal structure, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) for examining surface morphology, and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) for analysing the optical properties of the films were used for detailed analysis. The results of the research will provide insight into the quality of the films produced by this technique and their applicability in various fields.

**Keywords:** nanotechnology, spark ablation, titanium dioxide

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Nanotehnologija.....	2
2.2. Titanijev dioksid .....	4
2.3. Metode sinteze nanomaterijala .....	5
2.3.1. Kemijske metode sinteze .....	6
2.3.2. Biološke metode ili „zelena sinteza” .....	7
2.3.3. Fizikalne metode .....	7
2.3.3.1. Ablacija iskrom .....	8
2.4. Metode karakterizacije .....	9
2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (engl. <i>X-ray diffraction</i> , XRD) .....	9
2.4.2. Mikroskopija atomskih sila (engl. <i>Atomic force microscopy</i> , AFM) .....	12
2.4.3. UV/VIS difuzna refleksijska spektroskopija .....	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1. Priprema podloge.....	15
3.2. Priprema tankih filmova metodom ablacije iskrom .....	16
3.3. Metode karakterizacije .....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	20
4.1. Rendgenska difrakcijska analiza pri okrznujućem upadnom kutu (GIXRD).....	20
4.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM) .....	21
4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	22
4.4. UV/VIS difuzna refleksijska spektroskopija (DRS).....	24
5. ZAKLJUČAK .....	29
6. LITERATURA.....	31

## 1. UVOD

Zbog svoje veličine u rasponu 1 – 100 nm, nanočestice posjeduju specifična fizička, kemijska i biološka svojstvima koja se razlikuju od svojstava istih materijala na makro razini. Zbog toga se primjenjuju u različitim industrijskim, znanstvenim i medicinskim područjima. Posebno su interesantne nanočestice titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) zbog odličnih fotokatalitičkih svojstava, kemijske stabilnosti i niske toksičnosti što ih čini pogodnim za primjene u pročišćavanju vode, energetici, fotokatalizi i zaštiti okoliša. Jedna od metoda za pripremu tankih filmova  $\text{TiO}_2$ , koja je u posljednjih nekoliko godina postala predmet intenzivnih istraživanja, jest metoda nanošenja ablacije iskrom. Ova tehnika se temelji na stvaranju plazme izazvane visokim naponom te omogućava preciznu kontrolu parametara za postizanje željenih svojstava filma.

U okviru ovog rada, tanki filmovi  $\text{TiO}_2$  pripremljeni su tehnikom nanošenja ablacije iskrom pri čemu se pratio utjecaj protoka kisika i temperature na sintezu nanočestica. Za detaljnu analizu tankih filmova, korištene su metode GIXRD za proučavanje kristalne strukture, AFM i SEM za ispitivanje površinske morfologije i topografije te DRS za proučavanje optičkih svojstava filma. Ovim metodama je određen utjecaj parametara ablacije na strukturu, morfologiju i optičke karakteristike  $\text{TiO}_2$  filmova u smislu boljeg razumijevanja njihove funkcionalnosti i mogućih primjena.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Nanotehnologija

Nanotehnologija obuhvaća sve tehnologije koje se primjenjuju i djeluju na nanometarskoj skali (tzv. nanoskali), odnosno u području dimenzija do 100 nm. Riječ *nano* dolazi od grčke riječi *nanos* što označava osobu niskog rasta tj. patuljka.<sup>1</sup> S tehničkog aspekta, prefiks *nano* označava milijarditi dio ( $10^{-9}$ ) mjerne jedinice. Iako se danas riječ *nano* popularno upotrebljava u kontekstu duljine (nanometar), može se primijeniti i na vrijeme (nanosekunda), volumen (nanolitra) ili masu (nanogram).

Nanotehnologija se bavi dizajnom, karakterizacijom, proizvodnjom i primjenom struktura, uređaja i sustava na nanometarskoj skali kontroliranjem oblika i veličina čestica s obzirom na jedinstvene fenomene materijala u tom području veličine. S obzirom na područje nanotehnologije, razlikujemo nanomaterijale, nanoalate te nanouređaje. Nanostrukture ili nanomaterijali su konvencionalno definirani kao oblici materije koji imaju barem jednu dimenziju između 1 i 100 nm. U ovu kategoriju spadaju nanočestice, nanovlakna i nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine. Jednostavan kriterij za definiranje nanomaterijala temelji se na dimenzijama. Nanostrukturirane površine predstavljaju jednodimenzijske nanostrukture jer je samo jedna dimenzija tj. debljina površine objekta u rasponu od 0,1 do 100 nm. Nanocjevčice su primjer dvodimenzijskih nanostrukture kod kojih promjer mora biti između 0,1 i 100 nm, dok duljina može biti veća. Kuglaste nanočestice su trodimenzijske na nanoskali, odnosno svaka prostorna dimenzija mora biti između 0,1 i 100 nm. Nanoalati su specijalizirani alati i tehnike koji se koriste za rad na nanoskali, omogućuju sintezu nanomaterijala, manipulaciju atomima te izradu struktura za različite uređaje. Također se koriste za mjerenje, karakterizaciju i analizu materijala i uređaja na nanoskali. Nanouređaji su uređaji izrađeni na nanoskali koji se koriste za obavljanje specifičnih funkcija te su posebno važni u mikroelektronici i optoelektronici.<sup>2</sup>

Generalno se nanočestice mogu svrstati u dvije glavne kategorije: materijale na bazi ugljika, poput ugljičnih nanocjevčica ili fulerena te anorganske nanočestice, poput metalnih oksida (cinkov oksid, željezov oksid, titanijev oksid i cerijev oksid), metala (zlato, srebro i željezo) te „kvantnih točaka” (kadmijev sulfid i kadmijev selenid).

S obzirom na postupak dobivanja, nanomaterijali se klasificiraju na reakcije u plinskoj fazi (npr. sinteza plamenom, kondenzacija), reakcije u tekućoj fazi (sol-gel proces, taloženje) te mehaničke postupke (mljevenje kuglama, plastična deformacija). Svaki od navedenih

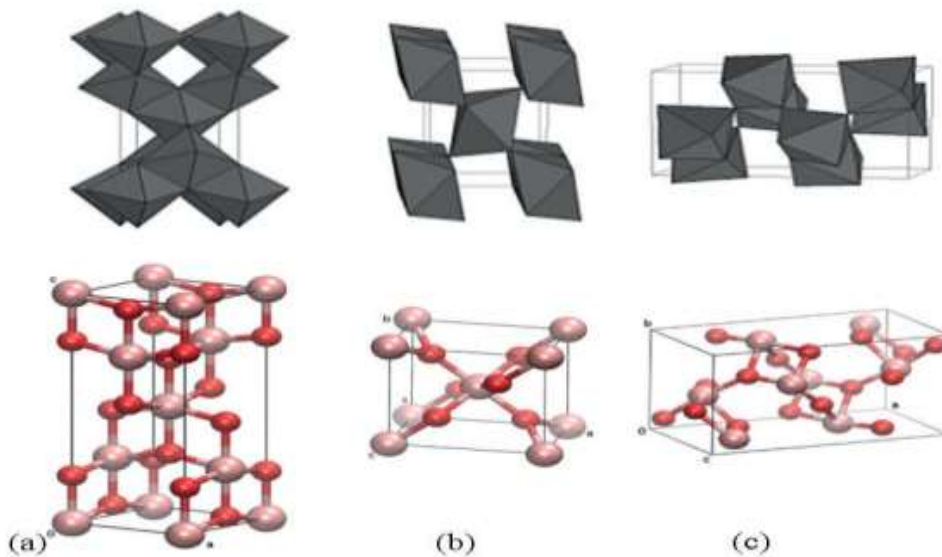
pristupa ima specifične prednosti i područje primjene što ovisi o željenim svojstvima nanomaterijala i potrebnoj razini kontrole veličine i oblika čestice. Najvažniji procesi koji se koriste na industrijskoj razini za dobivanje nanomaterijala u obliku praha ili filma su procesi u plinskoj fazi (aerosolni procesi). Nanočestice se sintetiziraju iz plinske faze kemijskim ili fizikalnim postupcima nakon čega slijedi nukleacija i rast u nanoskalne čestice.<sup>3</sup>

Materijali na nanoskali pokazuju znatno drugačija svojstva od materijala na većim razinama. Objašnjenje leži u veličini nanočestica jer nanomaterijali imaju znatno veću površinu u usporedbi s istom masom materijala veće razine što direktno utječe na fizikalna svojstva te povećava kemijsku reaktivnost.<sup>4</sup> Kako se veličina čestica smanjuje na nanoskalu, njihovo ponašanje više nije čestične, već valne prirode. Kod nanočestica manjih od 10 nm, javlja se efekt kvantnog zatvaranja (engl. *quantum confinement effect*) u kojem su elektroni ograničeni na jako mali prostor, ne mogu više slobodno prelaziti iz jedne razine energije u drugu pa ostaju „zarobljeni” u kvantiziranim energetske razinama. Ovakvi kvantni efekti utječu na elektromagnetska i optička svojstva nanomaterijala. Kvantne točke su nanočestice izrađene od poluvodiča manje od 10 nm. Njihova svojstva ovise o veličini i obliku, odnosno energetskom razmaku (engl. *band gap*) između valentne i vodljive vrpce koji određuje njihovu sposobnost apsorpcije i emisije svjetlosti. Manje kvantne točke imaju veći energetski razmak te emitiraju plavu svjetlost, dok veće kvantne točke imaju manji energetski razmak te emitiraju crvenkastu svjetlost.<sup>5,6</sup>

Nanomaterijali imaju široko područje primjene upravo zbog svojih specifičnih svojstava. Nanomaterijali u obliku tankih filmova koriste se u katalizi i elektronici, nanocjevčice i nanožice za optičke i magnetske sustave, a nanočestice u kozmetici, farmaceutici i premazima. Industrijski sektori koji bilježe najbrži porast korištenja nanotehnologije su sektor informacija i komunikacija, uključujući elektroničke i optoelektroničke grane. Koristi se i u prehrambenoj industriji, energetici i medicinskoj industriji uključujući farmaceutsku industriju i sustave dostave lijekova, dijagnostiku i medicinske tehnologije. Također, neki proizvodi nanotehnologije nude rješenja za smanjenje zagađenja okoliša i unaprjeđenje održivog razvoja.<sup>6</sup>

## 2.2. Titanijev dioksid

Titanijev (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) je bijeli prah koji se još naziva i „titanijevim bjelilom“. Talište titanijeva dioksida iznosi  $1843^\circ\text{C}$ , vrelište  $2972^\circ\text{C}$ , dok mu gustoća iznosi  $4,23 \text{ g cm}^{-3}$ . Netopiv je u vodi, kemijski je stabilan i netoksičan. Posjeduje amfoterna svojstva, a taljenjem s metanim oksidima, hidroksidima i karbonatima daje titanate. Zbog velike fotokatalitičke aktivnosti i snage pokrivanja, titanijev dioksid ima najširu primjenu kao fotokatalizator i pigment. <sup>7</sup> Javlja se u tri kristalne modifikacije: rutil, anatas te brukit. Rutil je termodinamički najstabilnija faza dok su brukit i anatas metastabilne faze koje u temperaturnom rasponu od  $400^\circ\text{C}$  do  $1200^\circ\text{C}$  prelaze u stabilnu fazu (rutil). Kod sva tri kristalna sustava, jedan kation titanija ( $\text{Ti}^{4+}$ ) je okružen sa šest aniona kisika ( $\text{O}^{2-}$ ) formirajući „ $\text{TiO}_6$ “ oktaedar kao gradivnu jedinicu kristala. Rutil i anatas kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu što se razlikuje od brukita koji kristalizira u romboedarskoj kristalnoj strukturi (Slika 2.1.). <sup>8</sup>

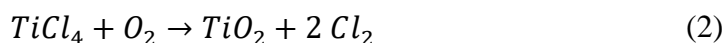


**Slika 2.1.** Kristalne strukture titanijeva dioksida: (a) anatas, (b) rutil, (c) brukit. <sup>9</sup>

Fizikalna svojstva titanijeva dioksida ovise o tipu kristalne strukture, veličini i obliku čestica. Najčešći oblici titanijeva dioksida koji se javljaju u prirodi su rutil i anatas. U slučaju anatas, četiri brida su podijeljena po oktaedru tvoreći cik-cak lance  $\text{TiO}_6$  oktaedra koji se međusobno povezuju zajedničkim rubnim vezama kao što je prikazano na Slici 2.1. (a). U slučaju rutila, dva suprotna ruba svakog oktaedra povezuju se u kutu atoma kisika, tvoreći linearne lance oktaedra u svakom kutu kao što je prikazano na Slici 2.1. (b). Posljedično, gustoća slaganja anatas je manja od rutila, što utječe na razlike u svojstvima (toplinskim, električnim, optičkim i dr.). Na primjer, energetska razlika za anatas iznosi  $3,2 \text{ eV}$ , dok za

rutil iznosi 3,0 eV zbog čega anatas pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost.<sup>9</sup> S druge strane, kristalna struktura brukita ne pokazuje fotokatalitičku aktivnost te se kao takva ne koristi u fotokatalizi.

Najčešći načini dobivanja TiO<sub>2</sub> u industriji su procesi kloriranja te sulfatni procesi. U procesu kloriranja koriste se sirovine poput rutila, ilmenita (Fe<sub>3</sub>TiO<sub>3</sub>) ili troske. Sirovina se prvo miješa s plinovitim klorom na temperaturama višim od 900°C uz korištenje koksa kao redukcijskog sredstva čime se dobiva titanijev tetraklorid (TiCl<sub>4</sub>). Nakon uklanjanja nečistoća kemijskim postupcima i kondenzacijom, slijedi drugi korak u kojem dobiveni titanijev tetraklorid reagira s kisikom na temperaturama iznad 1500°C. Ovim korakom se dobiva TiO<sub>2</sub> visoke čistoće, a klor se ponovno reciklira što cijeli proces čini jednostavnim i ekonomičnim. Reakcije su opisane sljedećim jednadžbama:



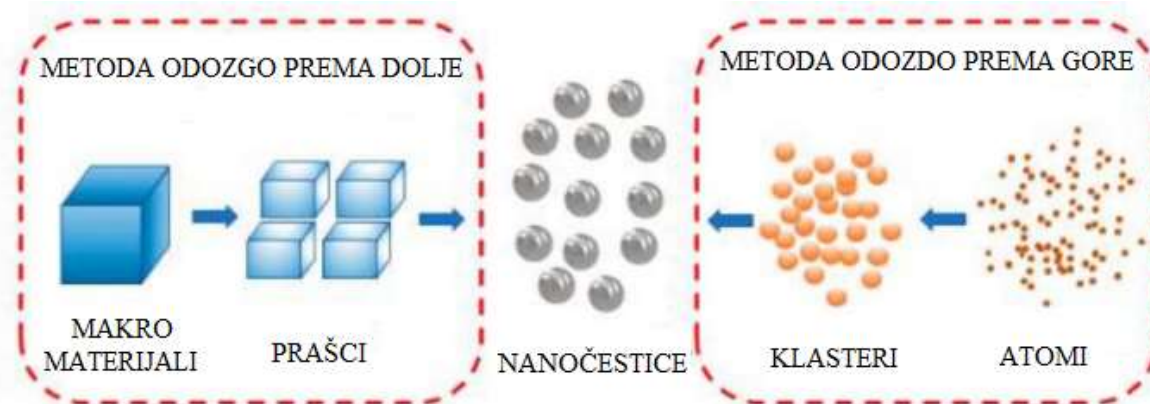
U sulfatnom procesu se sirovina otapa u koncentriranoj sumpornoj kiselini čime nastaje tekućina koja sadrži titanil sulfat (TiOSO<sub>4</sub>) i željezo(II) sulfat (FeSO<sub>4</sub>) dok se neotopljene rude i krutine odvajaju taloženjem. Potom TiOSO<sub>4</sub> prolazi kroz proces hidrolize, filtracije i kalcinacije u kojem se formiraju kristali TiO<sub>2</sub>. Veliki nedostatak sulfatnog procesa je velika količina otpada u starim postrojenjima, dok nova postrojenja zahtijevaju kapitalna ulaganja i povećane operativne troškove.<sup>10,11</sup>

Titanijev oksid se koristi kao pigment u bojama za zidove, u kremama, premazima, te u prehrambenoj industriji pod oznakom E171. Osim kao pigment, titanijev dioksid široko se upotrebljava u području senzora, litij-ionskih baterija, fotokatalize, fotonaponskih ćelija, poluvodiča, nanocijevi i sl.<sup>7,9</sup>

### 2.3. Metode sinteze nanomaterijala

Nanomaterijali se generalno sintetiziraju kemijskim, biološkim („zelenim”) te fizikalnim metodama koje su kategorizirane kao „*top-down*” ili „*bottom-up*” sinteze. Temeljni princip ovih sinteza prikazan je na Slici 2.4. Metoda „*top-down*”, odnosno metoda odozgo prema dolje, je destruktivna metoda koja „razbija” makro (engl. *bulk*) materijale do željenih nanomaterijala dok je „*bottom-up*”, odnosno odozdo prema dolje, konstruktivna metoda koja izgrađuje materijale od atoma i klastera do nanočestica. Neki primjeri „*top-down*” metoda su termalna dekompozicija, mehaničko mljevenje, laserska ablacija, taloženje rasprašivanjem te litografija dok su sol-gel metoda, piroliza, hidrotermalna metoda te metoda kemijskog

taloženja iz pare neki od primjera „*bottom-up*” sinteze nanočestica.<sup>12</sup> Fizikalne metode pripadaju „*top-down*” kategoriji dok kemijske i biološke metode spadaju u kategoriju „*bottom-up*”.



Slika 2.4. Metoda odozgo prema dolje i metoda odozdo prema gore za sintezu nanočestica.<sup>13</sup>

### 2.3.1. Kemijske metode sinteze

Kemijske metode sinteze nanočestica omogućuju sintezu nanočestica iz raznovrsnih materijala te kontrolu nad oblikom, kristalnošću te raspodjelom veličine čestica. Međutim, u takvim se procesima koriste skupe, opasne i otrovne kemikalije koje ispuštanjem u atmosferu mogu dovesti do značajnih ekoloških problema. Iz tog razloga, nova istraživanja su usredotočena na usvajanje ekološki prihvatljivijih metoda s naglaskom na fotokatalitičkim svojstvima  $\text{TiO}_2$  nanočestica.

Sol-gel metoda jedna je od najjednostavnijih i najučinkovitijih metoda sinteze različitih nanočestica titanijeva oksida i miješanih oksidnih kompozita. Ovom metodom moguća je odlična kontrola površinskih svojstava materijala, skalabilnost, niska temperatura procesa te sposobnost prilagođavanja svojstava nanočestica podešavanjem koncentracije prekursora, sastava otapala te reakcijskih uvjeta. Također, sol-gel metodom je moguće dodati određene primjese (metala ili nemetala) ili površinske modifikacije kako bi se npr. povećala fotokatalitička aktivnost te poboljšala specifična svojstva  $\text{TiO}_2$  nanočestica.<sup>13, 14</sup> Generalno, sol-gel metoda sastoji se od 5 koraka: hidrolize, kondenzacije, starenja, sušenja te kalcinacije.

U prvom koraku odvija se hidroliza prekursora (najčešće metalnih akoksida) u vodi ili alkoholima. Pri sintezi nanočestica metalnih oksida, kisik je neophodan za stvaranje metalnog oksida koji se dobiva vodom ili organskim otapalima (npr. alkoholi). Ovisno o reakcijskom mediju, razlikujemo vodenu sol-gel metodu (reakcijski medij je voda) te nevodenu sol-gel metodu (reakcijski medij je organsko otapalo). U drugom koraku dolazi do kondenzacije tijekom koje se eliminiraju otapala i stvaraju polimerne mreže u tekućem stanju.

Kondenzacija se sastoji od olacije pri kojoj se stvara hidroksilni ( $-OH-$ ) most između dva metalna centra te oksolacija pri kojoj nastaje oksidni ( $-O-$ ) most između dva metalna centra. Kondenzacija ili polikondenzacija rezultira povećanjem viskoznosti što dovodi do stvaranja gela kao isprepletene, porozne mreže krute faze koja je ispunjena kontinuiranom tekućom fazom koloidnih čestica. Polikondenzacija se nastavlja i u trećem koraku tijekom procesa starenja čime dolazi smanjenja poroznosti i nakupljanja koloidnih čestica. U četvrtom koraku sušenjem dolazi do isparavanja hlapljivih otapala poput vode i alkohola te dolazi do formiranja različite vrste gela, ovisno o uvjetima sušenja. U petom i završnom koraku postupkom kalcinacije uklanjanju se ostaci otapala pri čemu temperatura ima ključnu ulogu u definiranju svojstava dobivenog nanomaterijala s obzirom na veličinu pora i gustoću.<sup>14</sup>

### **2.3.2. Biološke metode ili „zelena sinteza”**

Biološke metode koriste mikroorganizme (bakterije, alge, gljive), biološke predloške i druge dijelove biljaka za sintezu netoksičnih i bioloških nanočestica.<sup>12</sup> Nazivaju se još i „zelenom sintezom” zbog korištenja ekološki prihvatljivijih materijala i metoda s ciljem smanjenja upotrebe opasnih kemikalija i visokoenergetskih procesa. Prednosti „zelene sinteze” su održivost, isplativost i netoksičnost nusproizvoda. Također, fitokemikalije prisutne u biljnim ekstraktima mogu povećati funkcionalnost sintetiziranim nanočesticama titanijeva dioksida, kao što je pojačana fotokatalitička aktivnost ili antibakterijska svojstva.<sup>13</sup>

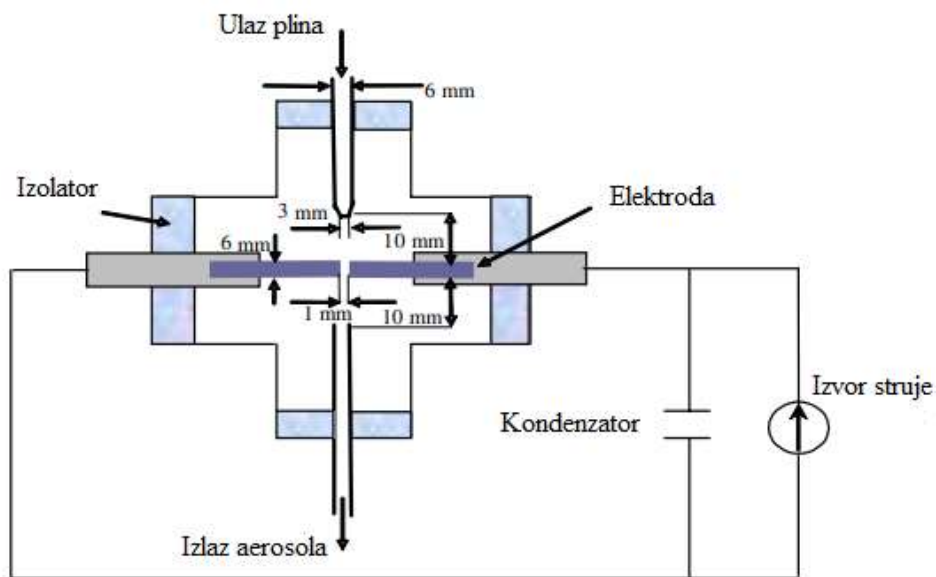
### **2.3.3. Fizikalne metode**

Fizikalne metode sinteze i nanošenja tankih filmova i nanomaterijala uključuju metode kod kojih fizikalnim pobudama (bez kemijske reakcije) nastaju osnovne građevne jedinice filma (npr. nanočestice, aglomerati).<sup>16</sup> Najčešće metode su isparavanje-kondenzacija te ablacija laserom. Za razliku od kemijskih metoda, fizikalne metode su ekološki prihvatljivije jer ne koriste otapala kojim kontaminiraju okoliš te pokazuju ujednačenost raspodjele nanočestica. Međutim, fizikalna sinteza zahtjeva velike peći i ima visoku potrošnju energije, a toplinska stabilnost se postiže kroz dulje vremensko razdoblje (nekoliko desetaka minuta kako bi se postigla stabilna radna temperatura).<sup>17</sup> Ablacija je metoda u kojoj do formacije metalne pare dolazi naglom sublimacijom te na taj način uklanja površinskog sloja elektrode željenog materijala. Izvor energije može biti laser ili iskra pa razlikujemo lasersku ablaciju te ablaciju iskrom.<sup>16</sup> U metodi laserske ablacija, visokoenergetski laserski snop se usmjerava na čvrstu površinu ciljanog materijala te dolazi do brzog zagrijavanja, isparavanja i uklanjanja čestica s čvrste površine materijala te formiranja nanočestica.<sup>15</sup> Prednosti ove metode podrazumijevaju

velike mogućnosti za odabir materijala, jednostavnost procedure, kontrola željenih svojstava prilagodbom velikog broja parametara te spada u skupinu „zelenih” metoda zbog odsustva nečistoća u nanočesticama i štetnih kemijskih spojeva u dobivenoj koloidnoj otopini. Međutim, pokazuje široku raspodjelu veličina nanočestica koje se proizvode samo u malim količinama.<sup>18</sup>

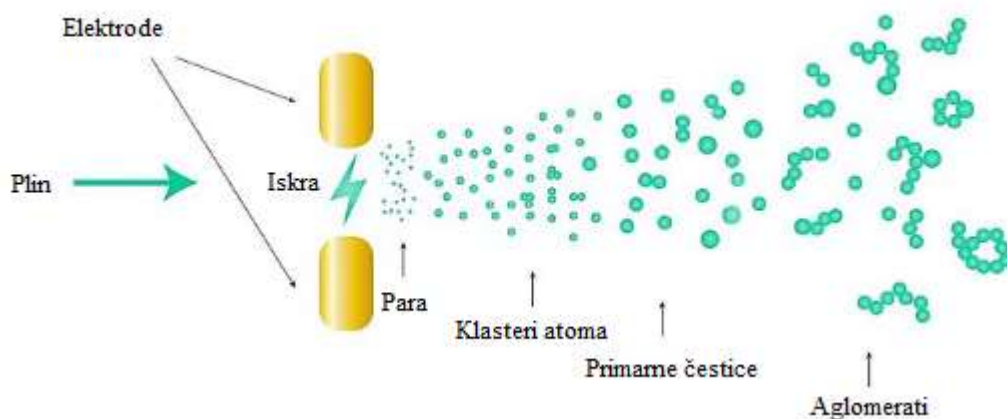
### 2.3.3.1. Ablacija iskrom

Ablacija iskrom je svestrana tehnika za generiranje nanočestica u plinovitoj fazi. Metodu je moguće primijeniti na bilo koji vodljivi materijal, uključujući poluvodiče, a proizvodi su slični onima dobivenim laserskom ablacijom. Za razliku od laserske ablacije, ablacija iskrom je jednostavnija i nudi mogućnost skaliranja za proizvodnju većih količina nanočestica. Koristi se i za miješanje različitih materijala, nema ograničenja s obzirom na točku taljenja, ne oslanja se na skupe prekursore, a isti sustav se može koristiti za različite vrste materijala. Shematski prikaz aparature za ablaciju iskrom prikazan je na Slici 2.5.<sup>19</sup>



Slika 2.5. Shematski prikaz ablacije iskrom.<sup>19</sup>

Iskra se generira između dvije elektrode primjenom električnog polja dovoljno jakog da ionizira medij. Nastala plazma doseže temperaturu veću od  $20\ 000^{\circ}\text{C}$ , čime sublimira materijal elektroda u njegove atome. Svaka iskra proizvodi mali oblak pare koji se brzo miješa s inernim plinom čime dolazi do kondenzacije i stvaranja primarnih nanočestica. Sublimirani materijal se nosi inernim plinom i formira aglomerate. Nanočestice se talože na podlogu pri nadzvučnim brzinama, tvoreći nanoporozni film. Uzorak i debljina filma mogu se precizno kontrolirati. Na Slici 2.6. prikazan je princip ablacije iskrom.<sup>20</sup>



**Slika 2.6.** Temeljni princip ablacije iskrom za proizvodnju nanočestica.<sup>20</sup>

## 2.4. Metode karakterizacije

Nanotehnologija se, između ostalog, široko koristi u brojnim istraživačkim i znanstvenim područjima te kao takva upotrebljava niz analitičkih tehnika za analizu i karakterizaciju nanočestica.<sup>15</sup> Neke od najučestalijih metoda karakterizacije uključuju rendgensku difrakcijsku analizu, UV/VIS spektroskopiju, analizu pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te mikroskopiju atomskih sila (AFM) koje su obrađene u nastavku.

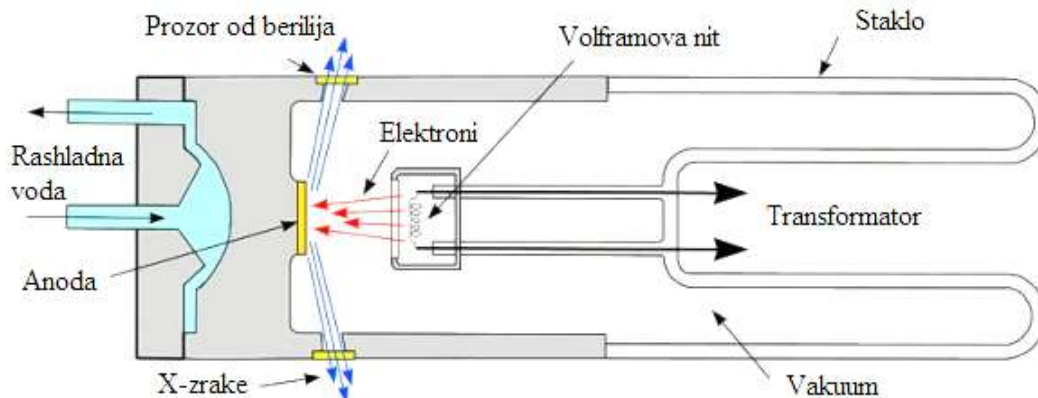
### 2.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza (engl. *X-ray diffraction*, XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nedestruktivna analitička tehnika koja se temelji na međudjelovanju rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma.<sup>21</sup> Koristi se za identifikaciju i karakterizaciju širokog raspona materijala, od praha i krutina do tankih filmova i nanomaterijala.<sup>23</sup> Ovom tehnikom moguće je odrediti kristalnu strukturu, kemijski sastav te fizička svojstva materijala.<sup>24</sup>

Rendgensko zračenje je vrsta elektromagnetskog zračenja valnih duljina u rasponu od  $10^{-8}$  do  $10^{-11}$ . S obzirom na energiju, frekvenciju i valnu duljinu elektromagnetskog spektra, nalazi se između  $\gamma$ -zraka i ultraljubičastih zraka. Rendgensko zračenje moguće je izazvati pobudom elektronima visokih energija (elektronsko ili primarno pobuđivanje) u vakumiranoj i zataljenoj staklenoj cijevi (Slika 2.7.) koja sadrži dvije elektrode (katode i antikatode tj. anode). Za anodu se upotrebljavaju različiti materijali poput bakra, molibdena, kroma ili željeza, dok je katoda najčešće od volframa zbog visokog tališta i dobre termičke vodljivosti. Elektroni nastaju termoelektronskom emisijom i ubrzavaju prema anodi uslijed velike razlike



potencijala (20 – 60 kV). Sudarom elektrona velike brzine i energije s anodom nastaje rendgensko zračenje.<sup>22</sup>



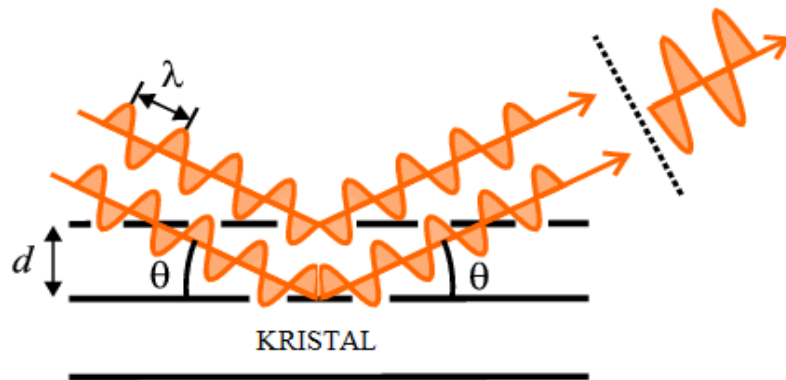
Slika 2.7. Shematski prikaz rendgenske cijevi.<sup>25</sup>

Budući da valna duljina rendgenskih zraka odgovara redu veličine udaljenosti između atoma, kristalni uzorci ponašaju se kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Kada je kristalni materijal izložen rendgenskom zračenju, dolazi do elektronske pobude koja uzrokuje koherentno ili nekoherentno raspršivanje zračenja. U pravilnoj kristalnoj strukturi, svaki atom za sebe raspršuje rendgensko zračenje u svim smjerovima.<sup>22</sup> Razmak između vrhova valova naziva se faznim pomakom. Ako je fazni pomak cjelobrojni višekratnik valnih duljina,  $n\lambda$ , doći će do pojačanja vala tj. konstruktivne interferencije, a ako je fazni pomak višekratnik polovice valne duljine,  $n(\lambda/2)$ , dolazi do poništenja istog.<sup>21,22</sup> Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja ovisi o kutu otklona od smjera primarnog snopa. Veći kut otklona rezultat će manjim intenzitetom raspršenog zračenja dok je amplituda vala proporcionalna je broju elektrona u atomu tj. atomskom broju.

Ključna jednadžba za interpretaciju rendgenske difrakcije je Braggova jednadžba koja opisuje pod kojim uvjetima dolazi do konstruktivne interferencije i pojačanja intenziteta zračenja. Jednadžba glasi:

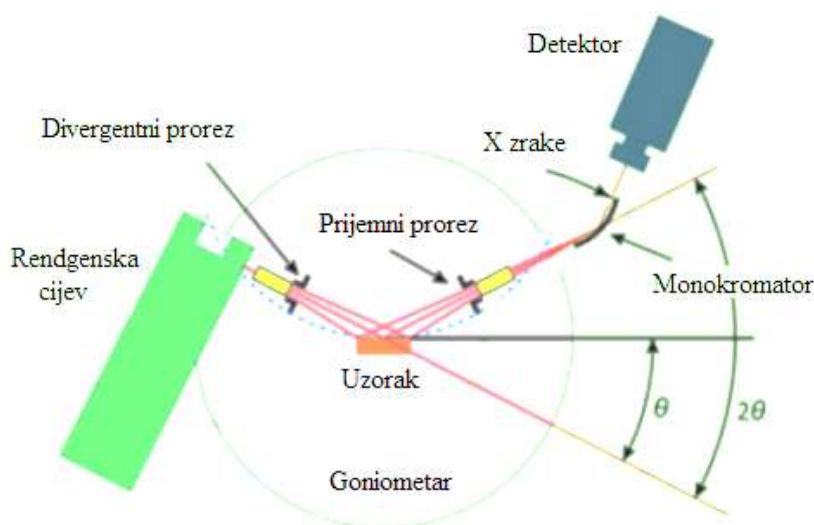
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

gdje je  $n$  cijeli broj tj. red difrakcije,  $\lambda$  valna duljina rendgenskog zračenja,  $d$  razmak između ekvidistantnih ravnina, a  $\theta$  Braggov kut pri kojem dolazi do konstruktivne interferencije. Prema Braggu, atomi kao centri raspršenja u kristalnoj strukturi te jednako raspoređeni u ekvidistantnim, paralelnim ravninama jednake elektronske gustoće. Svakom nizu ekvidistantnih ravnina dodijeljen je Millerov indeks te djeluje poput transparentnog zrcala: dio zraka propušta, a dio reflektira. Shematski prikaz rendgenske difrakcije nalazi se na Slici 2.8.<sup>22</sup>



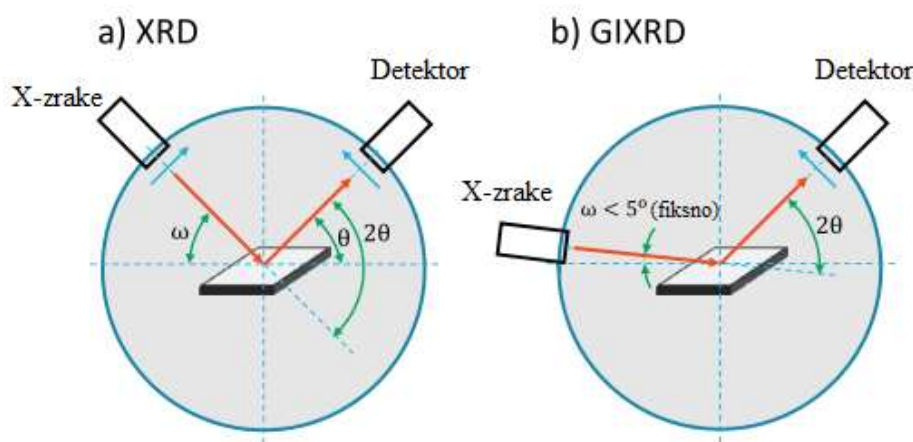
**Slika 2.8.** Shematski prikaz difrakcije rendgenskih zraka. <sup>26</sup>

Rendgenskom difrakcijskom analizom se uglavnom analiziraju praškasti polikristalični uzorci koji se sastoje od sitnih kristalita nasumične orijentacije. Moguće je identificirati elemente i spojeve (kvalitativna fazna analiza), odrediti udio elemenata odnosno spojeva u smjesi (kvantitativna fazna analiza), duljinu kemijske veze, pravilni prostorni raspored atoma, nepravilnosti u strukturi, veličinu i oblik kristalita te orijentaciju kristalita u uzorku. <sup>24</sup> Rendgenska difrakcijska analiza provodi se difraktometrom kojim se dobiva difraktogram. Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta zračenja pri kutu  $2\theta$  i služi kao identifikator određene kristalne strukture. Difraktometar se sastoji od rendgenske cijevi, katode kao izvora upadnog zračenja, goniometra za precizno pomicanje i poznavanje kuta  $\theta$ , detektora koji prikuplja intenzitet difraktiranog zračenja pri kutovima  $2\theta$  te sistema za hlađenje i računala. <sup>16,25</sup> Princip rada difraktometra prikazan je na Slici 2.9.



**Slika 2.9.** Princip rada difraktometra na prahu. <sup>25</sup>

Ovakva vrsta geometrije u kojoj se upadni kut mijenja od  $1^\circ$  do  $40^\circ$ , dok se prati kut  $2\theta$  u rasponu od  $2^\circ$  do  $80^\circ$  koristi se za određivanje kristalne strukture makromaterijala, a naziva se Bragg-Bretano geometrija. Međutim, kod tankih filmova u nanometarskom rasponu, potrebno je povećati osjetljivost na površini, stoga se koristi rendgenska difrakcija pri okružujućem upadnom kutu (engl. *grazing incidence X-ray diffraction*, GIXRD).<sup>16</sup> Zahvaljujući malom upadnom kutu rendgenskog snopa, ova metoda bilježi značajno veći signal s površine i omogućuje preciznu površinsku karakterizaciju tankih filmova.<sup>27</sup> Na Slici 2.10. usporedno je prikazana shema različite vrste rendgenske difrakcije ovisno u veličini upadnog kuta.



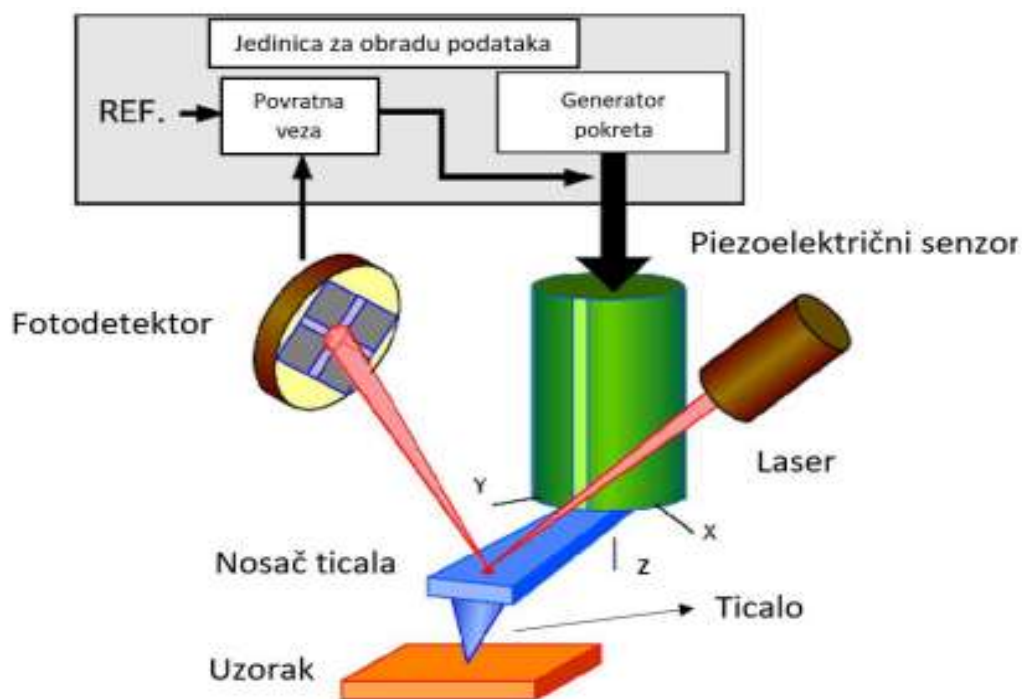
**Slika 2.10.** Shema: a) rendgenske difrakcije (XRD) i b) rendgenske difrakcije pri okružujućem upadnom kutu (GIXRD).<sup>27</sup>

#### 2.4.2. Mikroskopija atomskih sila (engl. *Atomic force microscopy*, AFM)

Mikroskopija atomskih sila (AFM) je analitička tehnika koja djeluje u području nanoskale te omogućuje istraživanje površinske topografije materijala. Temelji se na interakciji između igle (sonde) i površine uzorka kojeg skenira. Na Slici 2.11. prikazana je shematska ilustracija procesa snimanja pomoću mikroskopa atomskih sila.

Mikroskop atomskih sila (AFM) je uređaj koji omogućuje istraživanje površinske topografije materijala na nanoskali. Njegovo djelovanje temelji se na mjerenju sila koje nastaju između igle (sonde) i površine uzorka. Približavanjem igle površini javljaju se privlačne sile koje povlače polugu prema uzorku. Ako igla dođe preblizu površine, odbojne sile uzrokuju njeno odmicanje. Laserska zraka usmjerena je na površinu poluge i reflektira se prema fotodetektoru koji bilježi promjene u nagibu poluge, a te se promjene pretvaraju u električni signal koji omogućuje precizno mjerenje sila i pomaka. Topografija površine uzorka mjeri se pomicanjem igle, pri čemu se kut reflektirane laserske zrake mijenja kao

odgovor na promjene u topografiji uzorka tijekom skeniranja. Na taj način, moguće je dobiti jedinstven uvid u strukturu materijala na atomskom nivou, čineći AFM moćnim alatom u istraživanju nanomaterijala i površinskih svojstava.<sup>16</sup>



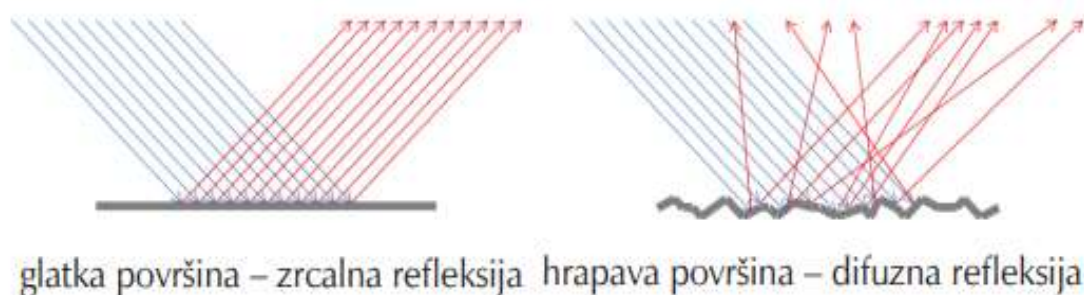
Slika 2.11. Princip rada AFM-a.<sup>28</sup>

### 2.4.3. UV/VIS difuzna refleksijska spektroskopija

Difuzna reflektancijska spektroskopija (engl. *UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy*, DRS) je tehnika koja se temelji na nepravilnom raspršenju zračenju s nepravilne površine. Iako je difuzna refleksijska spektroskopija najprikladnija za praškaste uzorke, bilo koji uzorak koji raspršuje zračenje može se analizirati ovom tehnikom. Primjenjuje se u analizi boja, premaza i pigmenata i sl.<sup>29</sup>

Zbog kvantno-mehaničkih ograničenja elektroni u atomima imaju diskretne energijske razine. U kristalnim materijalima, ove se razine razdvajaju u niz bliskih energijskih stanja koja se nazivaju energijskim vrpčama, odnosno područjima dopuštenih energijskih stanja elektrona. Svojstva materijala ovise o energijama koje elektroni mogu poprimiti, ali kod poluvodiča se u obzir uzimaju i područja zabranjenih energijskih stanja, poznata kao zabranjene zone ili energijski procijepi,  $E_g$  (engl. *energy bandgap*). Najvažnije energijske vrpce su valentna i vodljiva vrpca. Valentna vrpca predstavlja najvišu energiju elektrona koji su još uvijek vezani za atom, dok je vodljiva vrpca područje najniže energije elektrona koji se mogu slobodno kretati kroz kristalnu rešetku. Valentna vrpca može biti djelomično ili

potpuno popunjena, dok je vodljiva obično prazna. Razlika između energija valentne i vodljive vrpce definira optički energijski procijep materijala, koji predstavlja minimalnu količinu energije potrebnu za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Ovaj je parametar ključan za karakterizaciju fotoaktivnih materijala, odnosno materijala koji reagiraju na svjetlosno zračenje. Kod tankih filmova ključno je primijeniti metodu koja omogućuje mjerenje doprinosa isključivo sa površine materijala. Jedna od takvih metoda je mjerenje difuzne refleksije. Difuzna refleksija nastaje nepravilnim raspršenjem svjetlosnog zračenja zbog morfoloških nepravilnosti površine što se razlikuje od zrcalne refleksije, kod koje je izlazni kut jednak upadnom kutu za idealne kristalne površine. Usporedba zrcalne i difuzne refleksije prikazana je na Slici 2.12.



**Slika 2.12.** Primjer zrcalne i difuzne refleksije.<sup>30</sup>

Mjerenje difuzne refleksije provodi se UV-VIS spektrometrom s integrirajućom sferom od visokoreflektivnog materijala. Uzorak je postavljen nasuprot otvoru, tako da zračenje pada direktno na uzorak na kojem dolazi do refleksije. Zračenje se višestruko difuzno reflektira od stjenke sfere te jedan dio zračenja izlazi iz sfere i dolazi do detektora koji bilježi intenzitet zračenja. Zbog specifične građe sfere, zračenje je jednoliko, a dio koji dođe do detektora je proporcionalan zračenju difuzno reflektiranom uzorku. Na temelju tih podataka može se procijeniti minimalna energija fotona potrebna za pobudu materijala, što približno odgovara vrijednosti optičkog energijskog procijepa.<sup>30</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Svrha ovog rada je određivanje strukturnih i površinskih svojstva tankih filmova  $\text{TiO}_2$  dobivenih metodom ablacije iskrom te istražiti utjecaj eksperimentalnih parametara na pripravu istih. Ključni parametri su protok plina i temperatura naknadne obrade filmova titanijeva dioksida. Nakon depozicije, filmovi su karakterizirani rendgenskom difrakcijom pri okružujućem upadnom kutu (GIXRD), mikroskopom atomskih sila (AFM), pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te difuznom refleksijskom spektroskopijom (DRS). Ovim analizama dobiven je uvid u kristalnu strukturu i fazni sastav tankih filmova, morfologiju površine te širinu zabranjene zone.

#### 3.1. Priprema podloge

Prije provođenja metode ablacije, potrebno je očistiti i pripremiti supstrat kako bi se osigurala što bolja kvaliteta depozicije. Supstrat je načinjen od silicija i reže se u kvadratiće dimenzija 1x1 cm. Nakon toga se čisti izopropanolom i stavlja u ultrazvučnu kupelj na 10 minuta kako bi se uklonile organske nečistoće s površine. Konačno, supstrat se suši dušikom i stavlja u ozonizator (UV Ozone Cleaner) na sat vremena radi uklanjanja zaostalih molekula alkohola s površine. Na taj način pripremljeno je 4 supstrata.



**Slika 3.1.** Ozonizator za pripremu supstrata.

### 3.2. Priprema tankih filmova metodom ablacije iskrom

Za sintezu tankih filmova  $\text{TiO}_2$  upotrebljava se generator nanočestica *VSParticle Generator One* (VSPG1) koji je prikazan na Slici 3.2. Upotrijebljena je konfiguracija s poprečnim tokom pri čemu plin (kombinacija kisika i dušika) struji okomito na elektrode izrađene od titanija. Promjer mlaznice iznosi  $125\ \mu\text{m}$ , a udaljenost od supstrata  $2.5\ \text{mm}$ .

Nakon adekvatne pripreme, supstrat se umeće u vakuum komoru. Uređaj se pali, namještaju se elektrode i pušta inertan dušik kroz komoru pri protoku  $1\ \text{slpm}$  (engl. standard liter per minute). Nakon propuštanja dušika, provodi se iskrenje pri naponu od  $1.3\ \text{kV}$ , jakosti struje od  $10\ \text{mA}$  te protoku kisika od  $0.1\ \text{slpm}$  dok se napon i struja ne stabiliziraju. Nakon toga se iskra gasi, pričekava se 5 minuta i upali pumpa dok se ne zagrije. Kada je pumpa spremna, ponovno započinje iskrenje i kreće depozicija prvog eksperimenta u trajanju od  $300\ \text{s}$ . Dobiveni film vadi se iz komore tek nakon što se tlak vrati na atmosferski. Na taj način sintetizirana su sva četiri filma titanijeva dioksida. Ukupni protok plinova kisika i dušika iznosio je  $5\ \text{slpm}$  dok se udio plinova mijenjao ovisno o eksperimentu. Dva eksperimenta su podvrgnuta dodatnim zagrijavanjem pri temperaturi od  $500\ ^\circ\text{C}$  u struji dušika.



**Slika 3.2.** Generator nanočestica VSParticle Generator One (VSPG1) za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3. Metode karakterizacije

Difrakcija rendgenskog zračenja pri okružujućem upadnom kutu (GIXRD) provedena je pomoću *Bruker D8 Advance* difraktometra koji je prikazan na Slici 3.3. čime je određena kristalna struktura dobivenih filmova  $\text{TiO}_2$ . Prilikom mjerenja korištena je bakrena katoda, odnosno  $\text{CuK}\alpha$  zračenje ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) s radnim naponom od 40 kV i strujom od 25 mA. Difraktogrami su prikupljeni pri upadnom kutu od  $0.8^\circ \theta$  uz korak od  $0.01^\circ 2\theta$  i vrijeme zadržavanja od 4 s.



**Slika 3.3.** Bruker D8 Advance difraktometar. <sup>31</sup>

Mikroskopija atomskih sila (AFM) provedena je na uređaju *Nanosurf Core AFM* pri sobnoj temperaturi i tlaku. Korišten je dinamički način snimanja s tip-om Tap 300 AIG (300 kHz, konstanta opruge  $40 \text{ Nm}^{-1}$ ). Mikrografije su analizirane i obrađene pomoću *Gwyddion* softvera.



**Slika 3.4.** Uređaj *Nanosurf Core AFM*. <sup>32</sup>



Još jedna metoda koja se koristila za određivanje površinskih svojstava je pretražna elektronska mikroskopija (SEM) provedena na uređaju SEM – Quanta FEG 250. SEM analizom dobiven je uvid u morfologiju i poroznost tankih filmova TiO<sub>2</sub>.



**Slika 3.5.** SEM – Quanta FEG 250.

Difuzna refleksijska spektroskopija provedena je na Perkin Elmer Lambda 1250+ uređaju pomoću kojeg je određena difuzna refleksija  $R$  (%) kao funkcija valne duljine,  $\lambda$  (nm). Na temelju vrijednosti difuzne refleksije, određen je energijski procijep filmova. Difuzna refleksija deponiranih filmova TiO<sub>2</sub> snimana je u rasponu 250 – 800 nm s rezolucijom od 2 nm u integriranoj sferi od BaSO<sub>4</sub>.



**Slika 3.6.** Perkin Elmer Lambda 1050+.

Vrijednosti energijskog procjepa dobivaju se iz Taucove grafičke metode na temelju optičke apsorpcije. Potrebno je vrijednosti difuzne refleksije preračunati u decimalni broj te uvrstiti u jednadžbu za izračunavanje reemisije funkcije  $F(R_\infty)$  koja glasi:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R)^2}{2 R} \quad (3)$$

Valne duljine koje predstavljaju x-os potrebno je preračunati u energiju fotona,  $E$  (eV), prema sljedećoj jednažbi:

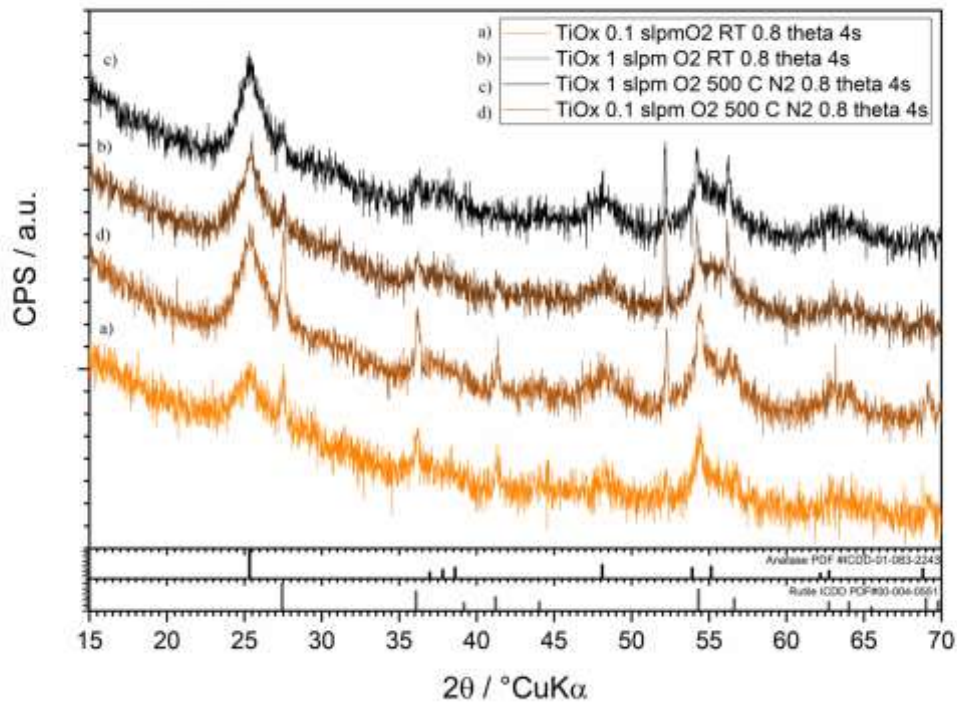
$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (4)$$

gdje je  $h$  Planckova konstanta ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  Js, odnosno  $4.126 \cdot 10^{-15}$  eV/s), a  $c$  brzina svjetlosti ( $2.99 \cdot 10^8$  m/s). Nakon preračunatih vrijednosti, prikazuje se ovisnost reemisijске funkcije o energiji fotona. Na linearnom dijelu krivulje potrebno je ekstrapolirati pravac na apscisu te očitati vrijednost u eV. Očitana vrijednost predstavlja energijski procjep,  $E_g$ .

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rendgenska difrakcijska analiza pri okružujućem upadnom kutu (GIXRD)

Na Slici 4.1. prikazan je difraktogram za sva četiri slučaja sinteze filmova TiO<sub>2</sub>.



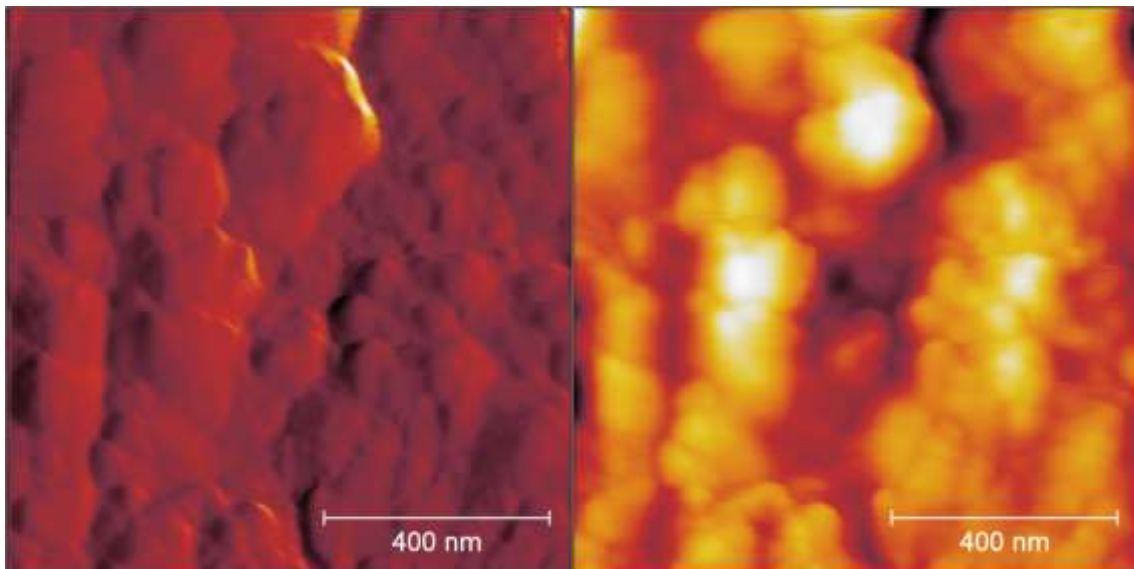
**Slika 4.1.** Difraktogram za sva 4 eksperimenta.

Na dnu difraktograma nalaze se referentni podaci za karakteristične pikove anatasa odnosno rutila. Uočavaju se karakteristični difrakcijski maksimumi anatasa na 25.2°, 37.7°, 47.9°, 53.8° te 54.9° što odgovara kristalnim ravninama (101), (004), (200), (105) i (211). Difrakcijski maksimumi rutila nađeni su na 27.5°, 36.1°, 39.2°, 41.2°, 54.4°, 56.7°, 62.8°, 64.1° što odgovara kristalnim ravninama (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (310). Najintenzivniji pik predstavlja najučestaliju refleksiju preko energetski najpovoljnije (101) kristalne plohe u slučaju anatasa, odnosno (110) plohe u slučaju rutila. Također, u području kuteva 50° - 65° uočava se blagi pomak u položajima difrakcijskih maksimuma što može biti posljedica mikronaprezanja, nečistoća ili defekata u strukturi. Međutim, točan uzrok pomaka je teško procijeniti u slabo kristalnim materijalima poput ovog slučaja.

U slučaju većeg protoka kisika od 1 slpm, kao u slučaju b), dominantna faza je anatas dok je sa smanjenjem protoka na 0.1 slpm, kao u slučaju a), zastupljenost anatasa i rutila podjednaka. Isti trend prati i odnos protoka za slučaj c) i d) pri povišenoj temperaturi. Dakle,

uočava se da manji protok pogoduje izjednačavanju faznog udjela anatasa i rutila, dok je anatas dominantan kod većih protoka. Također, povećanjem protoka kisika, difrakcijski maksimumi postaju izraženiji što ukazuje na poboljšanu kristalnost faza. U slučaju a) pri protoku od 0.1 slpm i sobnoj temperaturi, rutil pokazuje oštrije pikove odnosno veći stupanj kristalnosti, dok širi pik anatasa ukazuje na amorfnu strukturu. Uspoređujući slučaj b) i c) pri protoku kisika od 1 slpm, uočavaju se jasniji i oštriji difrakcijski maksimumi anatasa pri povišenoj temperaturi nego pri sobnoj temperaturi. Isti trend prati i odnos temperatura za slučaj a) i d) pri protoku od 0.1 slpm. U slučaju d), povećanje temperature je uzrokovalo veći difrakcijski maksimum anatasa i rutila.

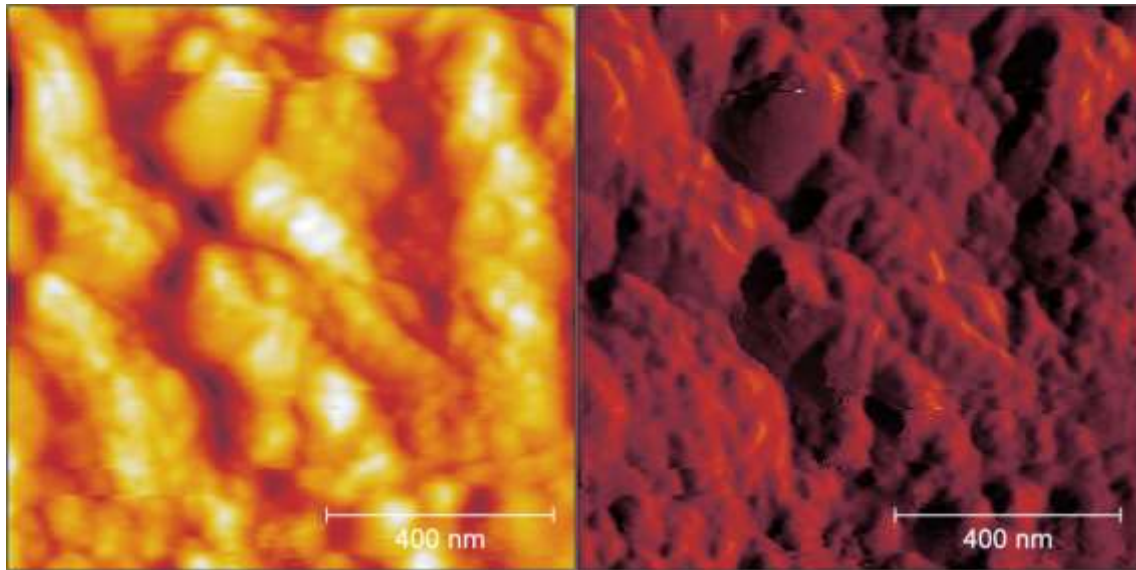
## 4.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)



Slika 4.2.1. AFM pri 1 slpm i 500 °C.

Mikroskopijom atomskih sila ispitana je morfologija na dobivenim tankim filmovima  $\text{TiO}_2$  tehnikom nanošenja ablacije iskrom. Vrijednosti hrapavosti površine uzoraka određene su softverom *Nanosurf* te iznose  $S_q \sim 9$  nm pri sobnoj temperaturi te  $S_q \sim 11$  nm pri 500 °C.

Dobivene morfologije su vrlo slične za sva 4 filma, stoga se usporedba radila samo za dva slučaja pri različitim temperaturama. Uzorci su homogeni te pokazuju granularnu strukturu. Površina je sastavljena od nanočestica koje čine poroznu strukturu.



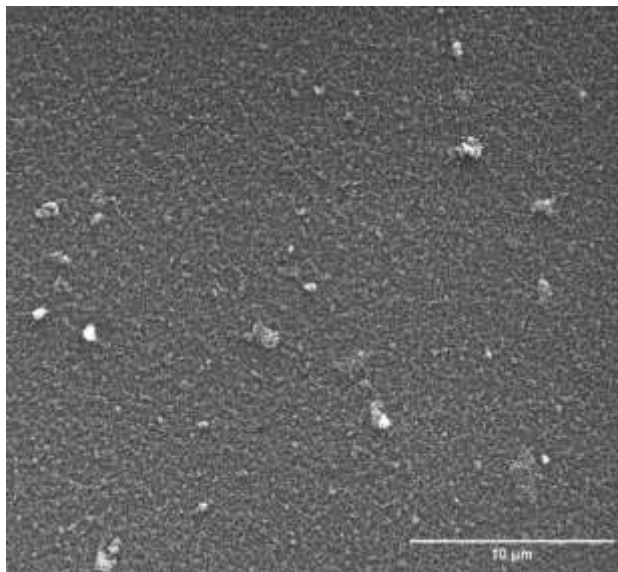
**Slika 4.2.2.** AFM pri 0.1 slpm i sobnoj temperaturi.

Jasno se uočava razlika u hrapavosti površine. U slučaju protoka kisika od 0.1 slpm i sobne temperature, površina je hrapavija i nepravilnija. U slučaju protoka kisika od 1 slpm i termičke obrade pri 500°C, površinska hrapavost raste zato što povišenje temperature uzrokuje povećanje kinetičke energije što rezultira rastom kristala. Rast kristala isto tako utječe i na rast ukupne kristalnosti sustava, što se može uočiti i na difraktogramima analiziranih uzoraka.

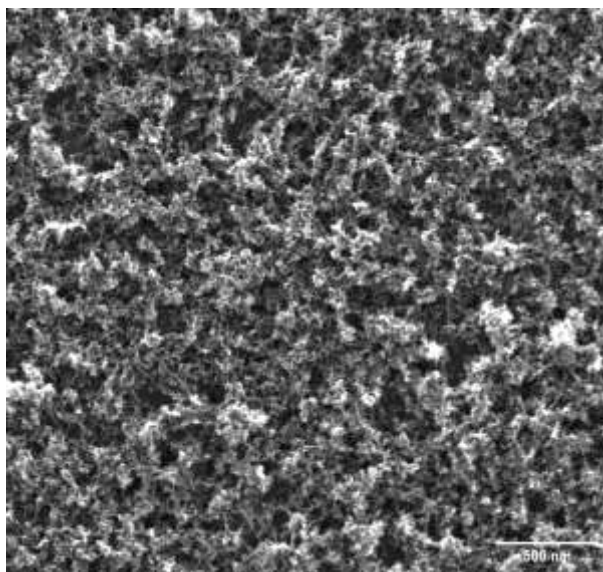
### 4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

SEM analizom određena je morfologija dobivenih filmova. Na Slici 4.3. a) uočena je zrnasta struktura što odgovara nanostrukturiranoj površini. Ovakva površina je karakteristična za metodu ablacije iskrom. Naneseni film je relativno kontinuiran, ali se uočava i nekoliko aglomerata koji nastaju kao posljedica neoptimalne koncentracije aerosola. Koncentracija aerosola tijekom ablacije iskrom utječe na učestalost sudara nanočestica i taloženje na podlogu. Neoptimalna koncentracija aerosola dovodi do nekontroliranog sudaranja i spajanja nanočestica, što rezultira formiranjem većih aglomerata. Dobiveni aglomerati su u rasponu veličina 0,5 – 1,5  $\mu\text{m}$ . Površina filma nije glatka te su vidljive razlike u visini čestica što ukazuje na visoku hrapavost dobivenih filmova. Na Slici 4.3. b) jasno se vidi porozna mreža deponiranog filma s mezoporama. Također, nije moguće vidjeti zasebne kristale što potvrđuje rezultat rendgenske difrakcije koji ukazuju na amorfan, slabo kristalan materijal. Ovo je posljedica naglog hlađenja i aglomeracije nanočestica. Takav nagli temperaturni pad

onemogućuje pravilnu kristalizaciju tj. dolazi do formiranja kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$  uz kisikove praznine te uzrokuje stvaranje amornog ili slabo kristalnog materijala.



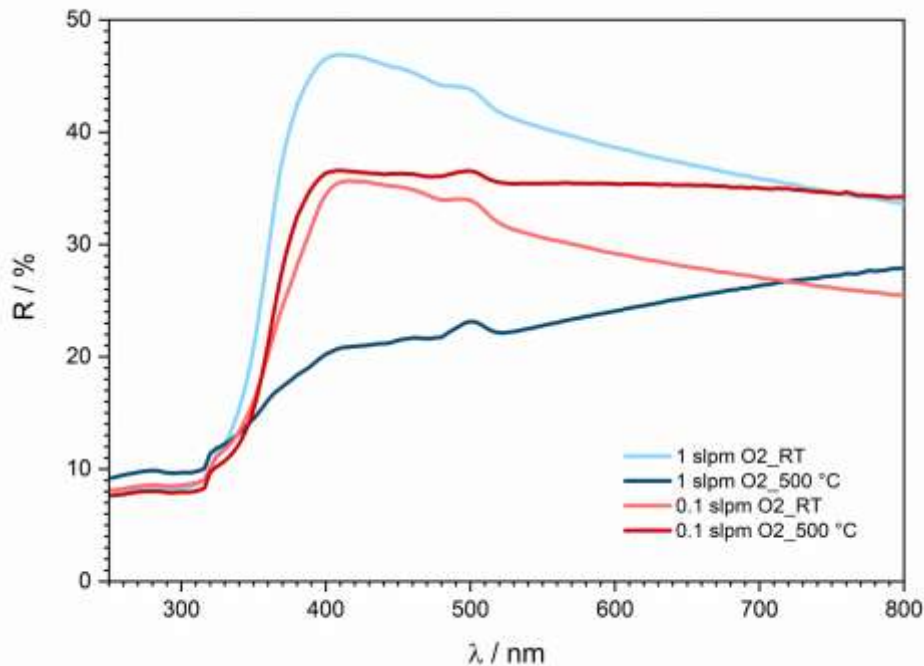
**Slika 4.3. a)** SEM analiza deponiranog filma  $\text{TiO}_2$  (10  $\mu\text{m}$ ).



**Slika 4.3. b)** SEM analiza deponiranog filma  $\text{TiO}_2$  (500 nm).

#### 4.4. UV/VIS difuzna refleksijska spektroskopija (DRS)

UV/VIS spektroskopijom u području valnih duljina 250 – 800 nm izmjerena je reflektancija uzoraka tankih filmova TiO<sub>2</sub>. Na Slici 4.4.1. prikazana je ovisnost reflektancije,  $R$  (%), o valnoj duljini,  $\lambda$  (nm).

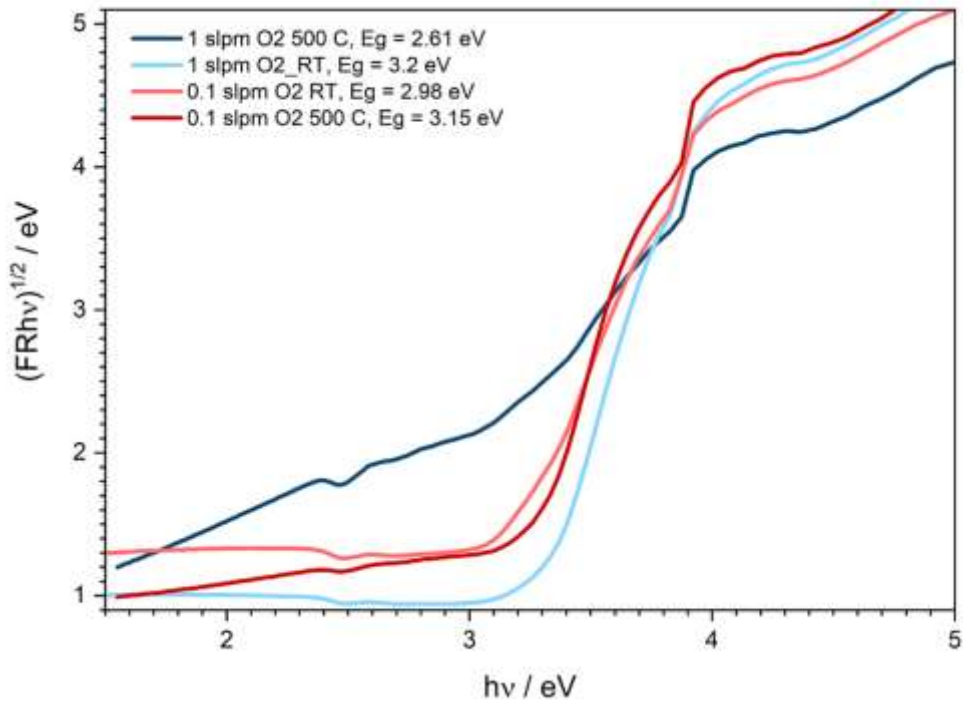


Slika 4.4.1. UV/VIS DRS spektri svih četiriju eksperimenata.

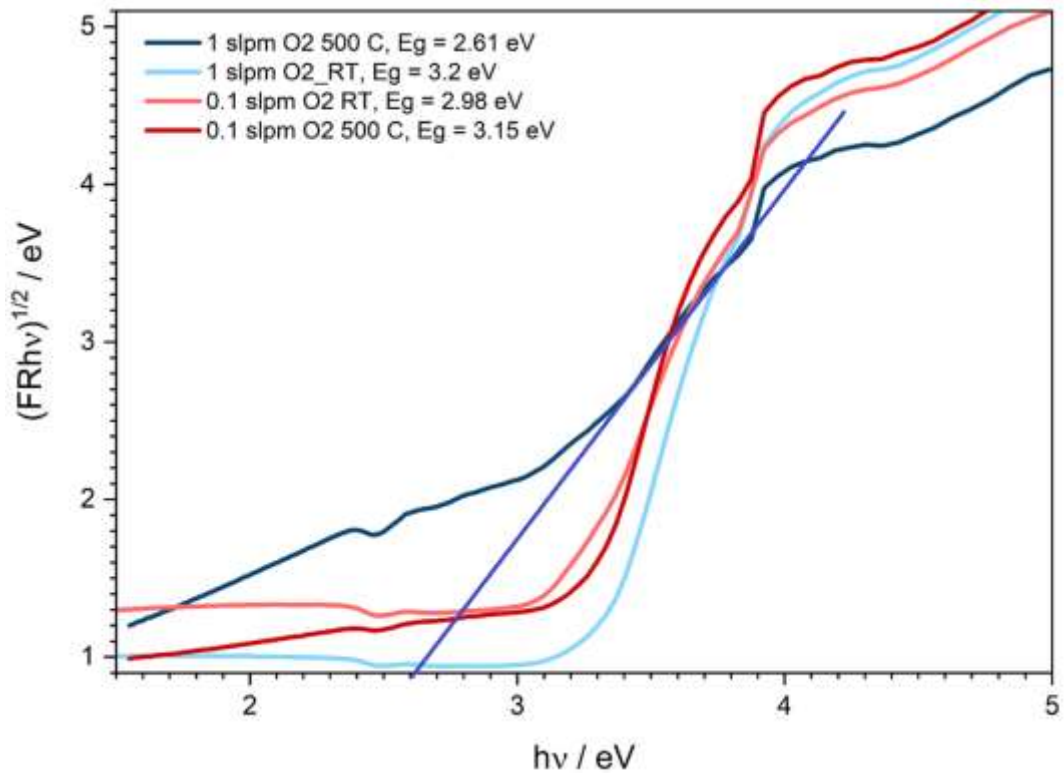
Vrijednosti reflektancije su relativno niske u području ultraljubičastog zračenja, nakon čega s povećanjem valne duljine naglo porastu. Najveća reflektancija je uočena za eksperiment pri protoku od 1 slpm i sobnoj temperaturi i iznosi ~ 47% pri 400 nm nakon čega se s povećanjem valne duljine postepeno smanjuje. Najmanja reflektancija je uočena za eksperiment pri protoku 1 slpm s naknadnim zagrijavanjem filma pri 500° pri čemu s porastom valne duljine, reflektancija blago raste. Činjenica da je reflektancija relativno niska u području vidljivog dijela spektra za sva četiri uzorka ukazuje na zadovoljavajuću apsorpciju u tom području što nije karakteristično za čisti TiO<sub>2</sub>.

Širina zabranjene zone,  $E_g$ , određena je Taucovim grafičkim prikazom ovisnosti reemisijske funkcije o energiji fotona na temelju apsorpcije tankih filmova TiO<sub>2</sub> sintetiziranih ablacijom iskre pri različitim uvjetima.

Vrijednost energijskog procjepa,  $E_g$ , mijenja se ovisno o protoku kisika i temperaturi. Radi jasnijeg pregleda, ekstrapolacija je prikazana za svaki eksperiment zasebno.

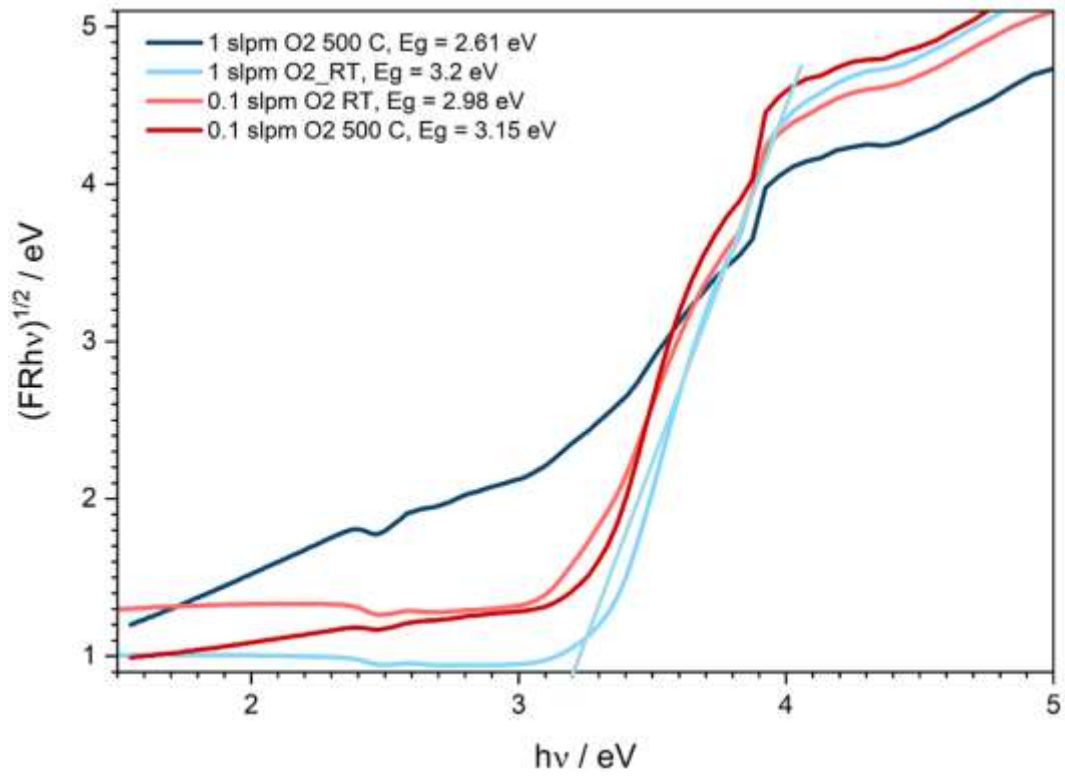


Slika 4.4.2. Taucova grafička ovisnost  $(F(R)h\nu^{1/2})$  o  $E$  za sva četiri filma  $TiO_2$ .

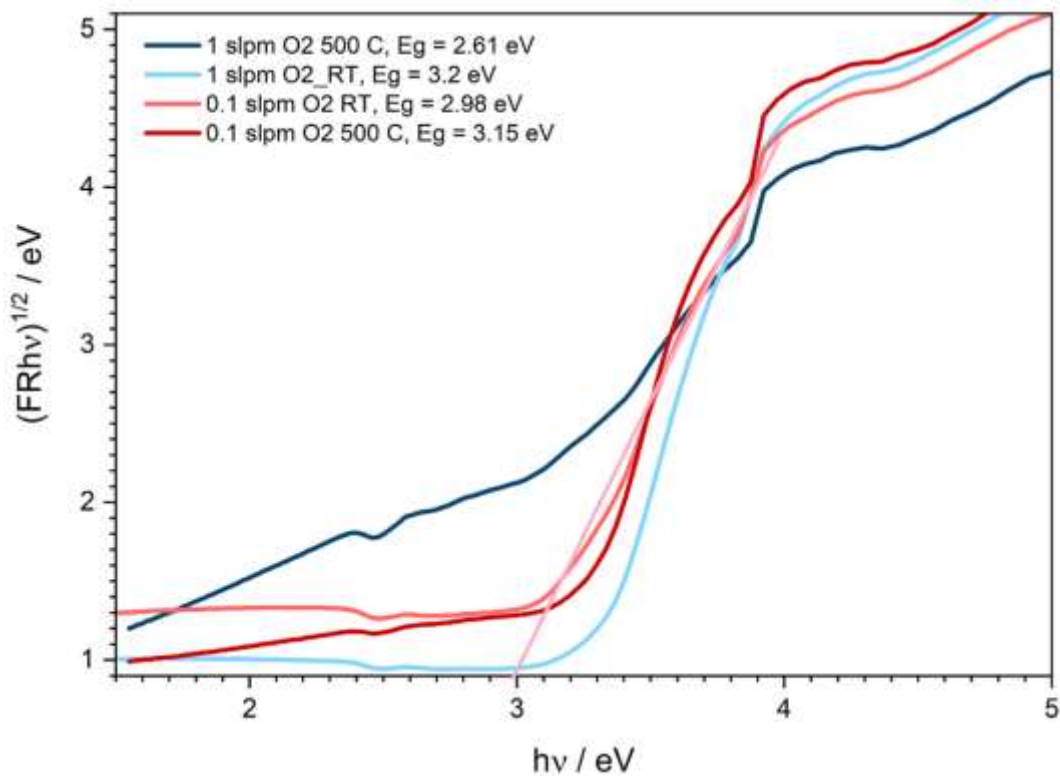


Slika 4.4.3. Ekstrapolacija pri uvjetima 1 slpm O<sub>2</sub> i 500°C ( $E_g=2.61 eV$ ).

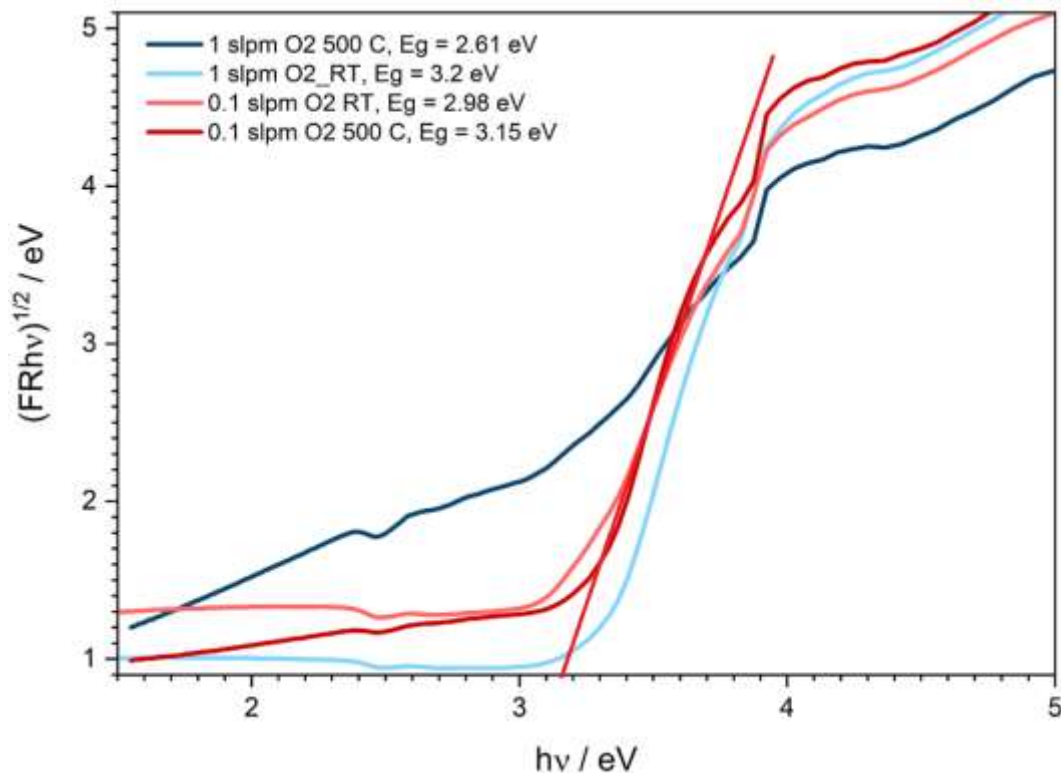




**Slika 4.4.4.** Ekstrapolacija pri uvjetima 1 slpm O<sub>2</sub> i sobnoj temperaturi ( $E_g=3.20$  eV).



**Slika 4.4.5.** Ekstrapolacija pri uvjetima 0.1 slpm O<sub>2</sub> i sobnoj temperaturi ( $E_g=2.98$  eV)



**Slika 4.4.6.** Ekstrapolacija pri uvjetima 0.1 slpm O<sub>2</sub> i 500°C ( $E_g=3.15$  eV).

Ekstrapolacijom pravaca u linearnom dijelu krivulje na apscisu dobivene su sljedeće vrijednosti energijskih procjepa:  $E_g = 2.61$  eV (1slpm O<sub>2</sub>; 500°C),  $E_g = 3.2$  eV (1 slpm O<sub>2</sub>; RT),  $E_g = 2.98$  eV (0.1 slpm O<sub>2</sub>; RT) te  $E_g = 3.15$  eV (0.1 slpm O<sub>2</sub>; 500°C). Najmanji energijski procjep  $E_g = 2.61$  eV pokazuje eksperiment pri protoku od 1 slpm i 500°C dok najveći energijski procjep  $E_g = 3.20$  eV pokazuje eksperiment pri protoku 1 slpm i sobnoj temperaturi. Filmovi koji su sintetizirani pri protoku kisika od 1 slpm pokazuju veću razliku energijskog procjepa (2.61 eV – 3.20 eV) s obzirom na promjenu temperature naspram filmova sintetiziranih pri 0.1 slpm (2.98 eV – 3.15 eV).

$E_g = 2.61$  eV ukazuje na promjenu strukture materijala, odnosno na strukturu deficitnu kisikom. Kada u kristalnoj rešetci nedostaje kisikovih atoma, titanijevo oksidacijsko stanje prelazi iz 4+ u 3+ što uvodi nove metastabilne energijske razine koje dozvoljavaju materijalu da se pobudi fotonima niže energije od uobičajene.

Prema literaturnim podacima<sup>30</sup>, vrijednost energijskog procjepa anatasa za indirektni prijelaz iznosi  $E_g=3.20$  eV dok za rutil iznosi  $E_g = 3.00$  eV. Eksperiment pri protoku kisika 1 slpm i sobnoj temperaturi (krivulja tirkizne boje) pokazuje energijski procjep  $E_g=3.20$  eV što odgovara literaturnom podatku za anatas. Eksperiment pri protoku kisika 0.1 slpm i sobnoj temperaturi (krivulja roze boje) pokazuje smanjivanje energijskog procjepa na  $E_g = 2.98$  eV u

odnosu na literaturnu vrijednost anatasa što bi značilo da manji protok kisika pogoduje manjem energijskom procjepu. Međutim, u tom eksperimentu, rendgenska difrakcija pri okružujućem kutu pokazala je podjednaku prisutnost anatasa i rutila, stoga treba uzeti u obzir i literaturnu vrijednost energijskog procjepa rutila  $E_g = 3.00$  eV prema kojoj nije došlo do značajnog smanjivanja. Filmovi dobiveni pri protoku kisika od 0.1 slpm (roza i crvena krivulja) pokazuju povećanje energijskog procjepa s povećanjem temperature. Eksperiment pri protoku kisika od 0.1 slpm i 500°C pokazuje podjednaku prisutnost anatasa i rutila na difraktogramu te u skladu s tim pokazuje vrijednost energijskog procjepa  $E_g = 3.15$  eV što je između literaturnih vrijednosti anatasa i rutila.

Tehnikom ablacije iskrom dolazi do stvaranja plazme tj. titanijeve pare koja se izuzetno brzo oksidira u struji kisika u titanijev dioksid. Uslijed naglog hlađenja, dolazi do formiranja vrlo slabe kristalne rešetke titanijeva dioksida u kojoj postoji veliki broj titanijevih atoma koji su zatvorili rešetku  $TiO_2$  bez kisika tako da su se reducirali iz  $Ti^{4+}$  stanja u  $Ti^{3+}$ . Upravo odsutnost kisika u kristalnoj rešetci predstavlja nove metastabilne energijske razine koje dozvoljavaju materijalu da se pobudi fotonima niže energije od uobičajene, što se jasno vidi smanjivanjem energijskog procjepa dobivenog difuznom refleksijskom spektroskopijom te generalno apsorpcijom vidljive svjetlosti.

Nadalje, generiranje visokoenergetske plazme uz naglo hlađenje rezultira stvaranjem slabo kristalnog materijala, porozne strukture s visokim brojem defekata. Ovakvi porozni i hrapavi filmovi s kisikovim vakancijama koje smanjuju energijski procjep su idealni za područje fotokatalize. Povećana poroznost osigurava veću specifičnu površinu i bolju adsorpciju reaktanata, dok defekti u rešetki poboljšavaju apsorpciju vidljive svjetlosti, omogućavajući efikasnije iskorištavanje sunčevog spektra.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovome radu pratio se utjecaj protoka kisika i temperature na sintezu tankih filmova TiO<sub>2</sub> metodom ablacije iskrom. Deponirani filmovi su karakterizirani rendgenskom difrakcijom pri okružujućem kutu, mikroskopom atomskih sila, pretražnim elektronskim mikroskopom te difuznom refleksijskom spektroskopijom:

- AFM i SEM analizom određena su površinska svojstva dobivenih filmova. Filmovi su zrnaste strukture, hrapavi i porozni čime stvaraju veliku specifičnu površinu filma što je vrlo korisno u području fotokatalize i kemijske reaktivnosti generalno. Protok kisika od 0.1 slpm nije dovoljan za pravilno formiranje aglomerata nanočestica zbog čega je pri takvim uvjetima površina hrapavija i nepravilnija. Povećanje hrapavosti pri višim temperaturama posljedica je povećane kinetičke energije atoma, što omogućuje rast kristala i poboljšanu kristalnost materijala. To potvrđuju i difraktogrami, koji pokazuju intenzivnije i oštrije difrakcijske vrhove, što ukazuje na poboljšanu kristalnu strukturu u odnosu na uzorke sintetizirane pri nižim temperaturama i manjim protocima kisika.
- Povećanje protoka kisika kao i povećanje temperature pogoduje formiranju kristalne strukture anatasa te generalno povećava stupanj kristalnosti. Protok kisika od 1 slpm te naknadno zagrijavanje na 500°C u struji dušika čine optimalne uvjete za formiranje kristalnog sustava anatasa. Blagi pomak u položajima difrakcijskih maksimuma može sugerirati na prisutnost mikronapreznja, nečistoća ili defekata u strukturi poput kisikovih vakancija.
- Filmovi dobiveni pri protoku kisika od 0.1 slpm pokazuju povećanje energijskog procjepa s povećanjem temperature što može biti posljedica rekristalizacije u filmu tijekom zagrijavanja. Također, manji protok kisika pogoduje manjem energijskom procjepu što može biti posljedica prisutnosti kisikovih vakancija koje smanjuju energijski procjep.

Metoda ablacije iskrom je učinkovita tehnika za proizvodnju nanočestica i tankih filmova. Omogućava jednostavno generiranje aerosola nanočestica i njihovo taloženje, ali zahtijeva preciznu kontrolu parametara kako bi se izbjegla prekomjerna aglomeracija i neujednačena struktura filma.

Dobivene su mezoporozne čestice  $\text{TiO}_2$  smeđe boje s kisikovim vakancijama koje smanjuju energijski procjep i omogućuju apsorpciju vidljive svjetlosti što pokazuje veliki potencijal u području fotokatalize i solarne energije te generalno energetske učinkovitosti s obzirom na iskorištavanje većeg djela sunčevog spektra.

## 6. LITERATURA

- [1] <https://www.enciklopedija.hr/clanak/nanotehnika> (pristup 27.12.2024.)
- [2] Ivanković, M., Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici. Polimeri: Časopis za plastiku i gumu, 32 (1), (2011) 23–28.
- [3] Findik, F., Nanomaterials and their applications. Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN), 9(3), (2021) 62-75.
- [4] Jukić, A., Nanotehnologija i primjena nanomaterijala, Zagreb, FKIT
- [5] <https://www.azoquantum.com/Article.aspx?ArticleID=179> (pristup 1.1.2025.)
- [6] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), The Appropriateness of Existing Methodologies to Assess the Potential Risks Associated with Engineered and Adventitious Products of Nanotechnologies, SCENIHR, (2006) p. 13., 5-10.
- [7] [https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev\\_dioksid](https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid) (pristup: 2.1.2025.)
- [8] Panžić, I., Razvoj nanostrukturiranih ZnO/TiO<sub>2</sub> tankih filmova za fotonaponske i fotokatalitičke primjene, Doktorski rad, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2021.
- [9] Scarpelli, F., Mastropietro, T., Poerio, T., Godbert, N., Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films: State of the Art, Vol. 3, (2018.)
- [10] <https://www.vynova-group.com/blog/chlorine-chemistry-and-titanium-dioxide> (pristup 5.1.2025.)
- [11] Tomljanović, V., Termogravimetrijska analiza uzorka titanijevog dioksida i cinkovog oksida, Završni rad, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2015.
- [12] Mekuye, B., Abera, B., Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. Nano Select. 4 (2023.) 486-501.
- [13] Hamrayev, H., Advances in Synthesis Techniques and Environmental Applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Wastewater Treatment: A Review, Journal of Research in Nanoscience and Nanotechnology, Vol 12, (2024.) 1-24.
- [14] Parashar M., Shukla V. K., Singh R., Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2020) 3729-3749

- [15] Al – Harbi, N., Abd – Elrahman, N.K., Physical methods for preparation of nanomaterials, their characterization and applications: a review. J.Umm Al-Qura Univ. Appl. Sci. (2024).
- [16] Mandić, V., Bafti, A., Radovanović – Perić, F., Anorganski nemetalni materijali, Skripta za vježbe, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2024.
- [17] Vlăsceanu, G.M.; Marin, Ș.; Țiplea, R.E.; Bucur, I.R.; Lemnaru, M.; Marin, M.M.; Grumezescu, A.M.; Andronescu, E. Silver nanoparticles in cancer therapy. In Nanobiomaterials in Cancer Therapy: Applications of Nanobiomaterials; Grumezescu, A.M., Ed.; William Andrew: Oxford, UK, (2016) str. 6.
- [18] Blažeka, D., Laserska sinteza nanočestica i primjene u fotokatalizi, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno – matematički fakultet, 2022.
- [19] Tabrizi, N.S., Ullman, M., Vons, V.A., Lafont, U., Schmidt – Ott, A., Generation of nanoparticles by spark discharge, Journal of Nanoparticle Research, 2008.
- [20] [https://vsparticle.com/5/blog/spark-ablation-for-nanoporous-material-production#:~:text=Spark%20ablation%20is%20an%20innovative,electrodes%20\(metals%20or%20semiconductors\)](https://vsparticle.com/5/blog/spark-ablation-for-nanoporous-material-production#:~:text=Spark%20ablation%20is%20an%20innovative,electrodes%20(metals%20or%20semiconductors)) (pristup 9.1.2025.)
- [21] Macan, J., Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Interna skripta za studente, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2006.
- Kurajica, S., Rendgenska difrakcija na prahu. Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [22] <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction> (pristup 10.1.2025.)
- [23] Difrakcija u polikristalnom materijalu, prezentacija, 2018.
- [24] Pavkov, V., Bakić, G., Maksimović, V., Matović, B., Djukić, M., Rendgenska difraktometrija praha – XRPD, Sintezna, (2019) 341.-348.
- [25] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/powintro/braggs.htm#:~:text=n%20CE%BB%203D%202%20d%20sin,diffraction%20and%20is%20often%20unity> (pristup 12.1.2025.)
- [26] I. Stabrawa, A. Kubala-Kukuś, D. Banaś, G. Pepponi, J. Braziewicz, M. Pajek, M. Teodorczyk, Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques, Thin Solid Films, Vol. 671, (2019) 103-110.

- [27] Razumić, F., Analiza topografije površine primjenom mikroskopa atomskih sila, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2020.
- [28] Blitz., J. P., Diffuse Reflectance Spectroscopy, Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy, Techniques in Analytical Chemistry Series, (1998) 185-219 .
- [29] Kurajica, S., Mandić, V., Tkalčević, M., Mužina, K., Munda, I. K., Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-VIS difuzne refleksijske spektroskopije, Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, Vol. 68, No. 9-10, (2019) 415-426.
- [30] <https://www.antteknik.com/en/products/?p=xrd-61007000-x-ray-diffractometer> (pristup 29.1.2025.)
- [31] <https://www.nanosurf.net/en/products/coreafm-the-essence-of-atomic-force-microscopy> (pristup 29.1.2025.)